

Development of corrosion of steel bars embedded in mortar made with slag from secondary metallurgy

M^a Isabel Prieto Barrio, Universidad Politécnica de Madrid, Spain.

Alfonso Cobo Escamilla, Universidad Politécnica de Madrid, Spain.

Ángel Rodríguez Sáiz, Universidad de Burgos, Spain

Juan Manuel Manso Villalaín, Universidad de Burgos, Spain

Abstract

The aim of this work is to study the evolution of the corrosion rate of reinforcements embedded in mortar specimens that have been partly or fully replaced by the sand ladle furnace white slag.

Prisms are manufactured mortar 6cm x 8cm x 2cm in which are embedded reinforcing steel bars of 6mm diameter B500SD. At the time of mixing were added varying amounts of chloride ion content by weight of cement (0%, 0.4%, 0.8%, 1.2%, 2%). The specimens were made totally or partially replacing the white slag, getting four different mixes depending on the degree of substitution. After curing the specimens for 28 days in moist chambers proceeded to dry up naturally. Here are gradually dampened by its conservation in a moist chamber, periodically measuring the corrosion rate of the bars using the technique of polarization curve. The results, in terms of corrosion current and corrosion potential, were compared with those obtained on standard samples, without replacement by slag aggregate.

The analysis of results allows us to know, depending on the type of mortar used, the chloride threshold with the depassivation produced steel and the corrosion rates achieved in steels in the active state in terms of mortar moisture, obtained from qualitatively using gravimetric techniques.

The results achieved to date support the conclusion that no significant differences in the behavior against corrosion induced by chloride ions, between the steel bars embedded in standard samples and the steel bars embedded in samples including with aggregates from slag. Both the chloride threshold resulting in the depassivation steel as the corrosion rate reached through the bars in an active state are very similar in both types of mortars when they have the same moisture content.

1. Introducción

El hormigón armado, cuyo comienzo a nivel industrial, data de principio del siglo XX, es el material estructural más utilizado en construcción, sector que genera alrededor de un 10% de la economía mundial [1]. A pesar de ser el hormigón armado un material perfecto para resistir esfuerzos de flexión y compresión y permitir una gran versatilidad de formas a bajo coste, la inclusión del acero en el hormigón conlleva una patología habitual en las estructuras de hormigón armado, que es la corrosión

de las armaduras embebidas en el hormigón y que afecta a la durabilidad de las mismas. [2]

Los costes directos que se origina la corrosión anualmente superan el 3,5% del producto interior bruto de un país. Estos costes podrían reducirse de manera importante (entre el 20 y el 35%) si se tomaran las medidas adecuadas. [3]

Las variables que intervienen en el proceso corrosivo de las estructuras de hormigón armado (EHA), ponen de manifiesto la complejidad del fenómeno y se pueden observar en la figura 1.

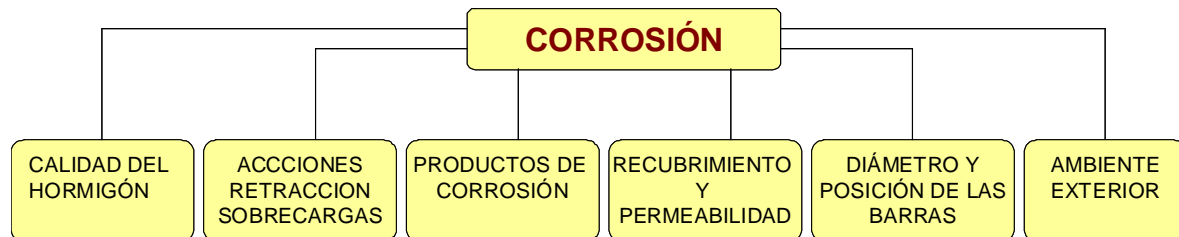


Figura 1.- Variables que intervienen en el proceso de corrosión de las armaduras embebidas en morteros.

Las armaduras embebidas en el hormigón inicialmente se encuentran en estado pasivo, debido al pH del hormigón que las protege. Las armaduras pueden pasar a encontrarse en estado activo, bien por la carbonatación del hormigón, debido a la penetración a través de los poros del dióxido de carbono de la atmósfera, por la presencia de iones cloruros que pueden estar presentes a través de los materiales que lo forman o bien penetrar desde el exterior o bien que se produzcan los dos fenómenos a la vez. En cualquiera de los casos descritos, para que la armadura pase al estado activo es condición indispensable la presencia de oxígeno y de humedad para que la corrosión se produzca. También se puede producir la corrosión de las armaduras por fenómenos de corrosión bajo tensión o fragilización por hidrógeno en el caso de hormigones pretensados, cuando confluyen un medio específico agresivo y un nivel tensional determinado. [4]

Las normativas de los distintos países limitan el contenido de cloruros en el hormigón fresco, aceptándose en general un valor medio del 0,4% en relación al peso de cemento, propuesto por el comité 60-CSC de la RILEM (Corrosion of Steel in Concrete)[5][6].

Por otro lado, la creciente producción del acero a partir del siglo XIX ha llevado a una descompensación entre las escorias producidas en los procesos de producción del acero y su posterior utilización, de modo que éstas generan en la actualidad un problema medioambiental de gran importancia al encontrarse abandonadas en los vertederos. [7]

En el año 2002 la producción de acero en la Unión Europea ascendió a 160 millones de toneladas al año, produciéndose un 45% en hornos eléctricos. Solo en España, se producen anualmente 16,5 millones de toneladas al año de acero, perteneciendo el 75% a Hornos de Arco Eléctrico.

Esta producción de acero genera anualmente en España en Hornos de Arco Eléctrico y Horno cuchara un volumen de escorias de aproximadamente 2,5 millones de toneladas al año, valor solo superado por Alemania e Italia en la Unión Europea, porque el 60% de la producción de acero en el resto de Europa se realiza mediante Hornos de Acero al Oxígeno. [8]

La cada vez mayor sensibilización social respecto a los problemas medioambientales hace que sea necesario incorporar en el proceso productivo procedimientos que permitan el reciclaje de los productos generados en la fabricación del acero integrándolos en los procesos de fabricación de otros materiales. Esta buena iniciativa presenta problemas a nivel económico, tanto por la necesidad de una inversión importante en las acerías, como en la transformación de las escorias en un producto reutilizable a coste razonables.

Desde 1978, la Comunidad Europea del Carbón y del Acero (CECA), dispone de un comité de Estudio destinado a fomentar y gestionar proyectos que investiguen posibles soluciones al problema que generan las escorias siderúrgicas. En la actualidad existen numerosos estudios sobre posibles formas de reutilizar los residuos procedentes de la metalurgia, tanto de la escoria negra en cuanto a fabricación de morteros y de hormigones hidráulicos [9] como de la escoria blanca en morteros, firmes de pavimentación de caminos rurales, hormigones hidráulicos y morteros de albañilería. [10] [11] [12].

2. Experimental

2.1 Materiales

En este trabajo se han realizado han realizado probetas con cemento Pórtland CEM I/42,5 R, agua urbana potable, arena, escorias blancas de horno cuchara (LFS), plastificantes y retardadores de fraguado.

De los materiales que se han empleado en el presente trabajo de investigación, las escorias blancas de horno cuchara (LFS) es el menos frecuente, el que posee unas características más variables y un elemento fundamental en este trabajo de investigación.

La escoria blanca de horno cuchara empleada en este trabajo es un subproducto que aparece en el proceso de afino y ajuste de la composición química del caldo de acero procedente del Horno Eléctrico de Arco (EAF) de la empresa Tubos Reunidos, con sede en Álava, España Las escorias han llegado aún calientes al laboratorio de Grandes Estructuras de la Escuela Politécnica Superior de Burgos, en la que el contacto con la temperatura del ambiente exterior produjo su disgregación y desintegración, aclarándose paulatinamente su color y tomando cada vez un aspecto más pulverulento, donde se han tratado por un periodo de dos años hasta su correcta estabilización.

Una vez estabilizadas, se ha procedido a su caracterización, mediante el análisis de su composición química, análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales, difracciones de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y microanálisis por

Energía dispersa de Rayos-X, obteniéndose las características que se detallan en las tablas 1 y 2.

Las características físicas más importantes de la escoria blanca de horno cuchara empleada en la fabricación de probetas del presente trabajo se puede observar en la tabla 1.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad	2,65 g/cm ³
Superficie específica	2064 cm ² /g
Cloruros	Ausencia
Cantidad total de azufre, expresada en ión sulfato	<1%
Terrones de arcilla	Ausencia
Materia orgánica.	Ausencia

Tabla 1. – Características físicas de las escorias blancas de horno cuchara.

Mientras que las características químicas de las escorias blancas empleadas se encuentran resumidas en la tabla 2.

Óxidos	Porcentaje (%)
CaO	56
SiO ₂	17
Al ₂ O ₃	11
MgO	10
Otros (Fe ₂ O ₃ +MnO+TiO ₂ +SO ₃ +Na ₂ O+K ₂ O)	6

Tabla 2. Composición química de las escorias blancas de horno cuchara.

En este trabajo se han fabricado dos series de cuatro morteros con diferentes dosificaciones de cemento, arena, agua empleadas como probetas patrón y otras a las que se les ha añadido escorias blancas de horno cuchara según se puede observar en las tablas 3 y 4.

MORTEROS REFERENCIA	RELACIÓN EN PESO			DOSIFICACIÓN EN PESO					
DESIGNACIÓN	CEMENTO	ARENA	AGUA	CEMENTO	ARENA	AGUA	PLAST.	RETARD.	CANTIDAD
MAC	1,00	6,00	1,02	99,8	598,7	101,5			800,0
MBC	1,00	6,00	0,75	103,2	619,4	77,4	1,548	0,516	800,0
MCC	1,00	6,00	1,03	99,6	597,5	102,9		0,498	800,0
MDC	1,00	6,00	0,83	102,1	612,7	85,2	1,532		800,0

Tabla 3. Dosificaciones de las probetas patrón.

MORTEROS CON ESCORIA											
RELACION EN PESO				DOSIFICACIÓN EN PESO							
DESIGNACIÓN	CEMENTO	ARENA	AGUA	ESCORIA	CEM.	ARENA	AGUA	ESC.	PLAST.	RET.	CANT.
MAE	1,00	6,43	1,68	2,57	68,5	440,4	115,0	176,2			800
MBE	1,00	6,43	1,48	2,57	69,7	448,1	102,9	179,2	1,5	0,5	800
MCE	1,00	6,43	1,66	2,57	68,6	441,1	113,9	176,4		0,5	800
MDE	1,00	6,43	1,56	2,57	69,2	444,8	108,1	177,9	1,5		800

Tabla 4. Dosificaciones de las probetas con escorias blancas.

Además se han introducido en el momento del amasado distintos porcentajes de ión cloruro en función del peso de cemento, según se detalla en la tabla 5.

DESIGNACIÓN	0%	0,40%	0,80%	1,20%	2,00%
MAC	0	0,80	1,60	2,40	4,00
MBC	0	0,83	1,65	2,48	4,14
MCC	0	0,80	1,60	2,40	3,99
MDC	0	0,82	1,64	2,46	4,09
MAE	0	0,55	1,10	1,65	2,75
MBE	0	0,56	1,12	1,68	2,79
MCE	0	0,55	1,10	1,65	2,75
MDE	0	0,55	1,11	1,66	2,77

Tabla 5. Cantidad en g de CaCl_2 para diferentes porcentajes de ión cloruro en peso de cemento.

De todas las dosificaciones, con sus diferentes porcentajes de ión cloruro, se han obtenido cuarenta familias diferentes de probetas, habiéndose realizado todas ellas por duplicado.

Se ha estudiado en primer lugar la evolución de la velocidad de corrosión de las diferentes probetas con sus distintos porcentajes de ión cloruro, para posteriormente carbonatar de forma acelerada la dosificación MBE (probetas con sustitución parcial de árido por escorias y con porcentajes de 0, 0,4, 0,8, 1,2 y 2% de ión cloruro) y la dosificación MBC, correspondientes a probetas patrón (sin escorias) y con porcentajes de ión cloruro del 0, 0,4, 0,8, 1,2 y 2%.

2.2 Técnicas de medida

En 1957, Stern y Geary [13] [14] [15] comenzaron a emplear métodos electroquímicos para estudiar la corrosión, lo cual supuso un avance espectacular. Para determinar la velocidad de corrosión de las barras se ha empleado la técnica de la curva de polarización, en términos de intensidad de corrosión, la cual nos proporciona información cuantitativa del proceso de corrosión. Según diversos autores, velocidades de corrosión mayores de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, que equivale a una penetración de corrosión de $11,6\mu\text{m}/\text{año}$ en el acero, reducen de manera importante la durabilidad de las estructuras de hormigón armado, si ésta se mantiene en el tiempo [16] [17]. Del mismo modo se ha observado el potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial en circuito abierto, ya que permite, de manera sencilla, orientar sobre el estado pasivo o activo de los aceros embebidos en el mortero. La observación de la sintomatología también permite observar la evolución de la corrosión al aparecer manchas de óxido en las zonas donde está la armadura y evolucionar a lo largo del

proceso. Para estudiar la evolución de la corrosión, se han realizado probetas prismáticas de $6 \times 8 \times 2 \text{ cm}^3$ de mortero en las que se han embebido 3 barras de acero de armar de diámetro 6mm. Figura 2.

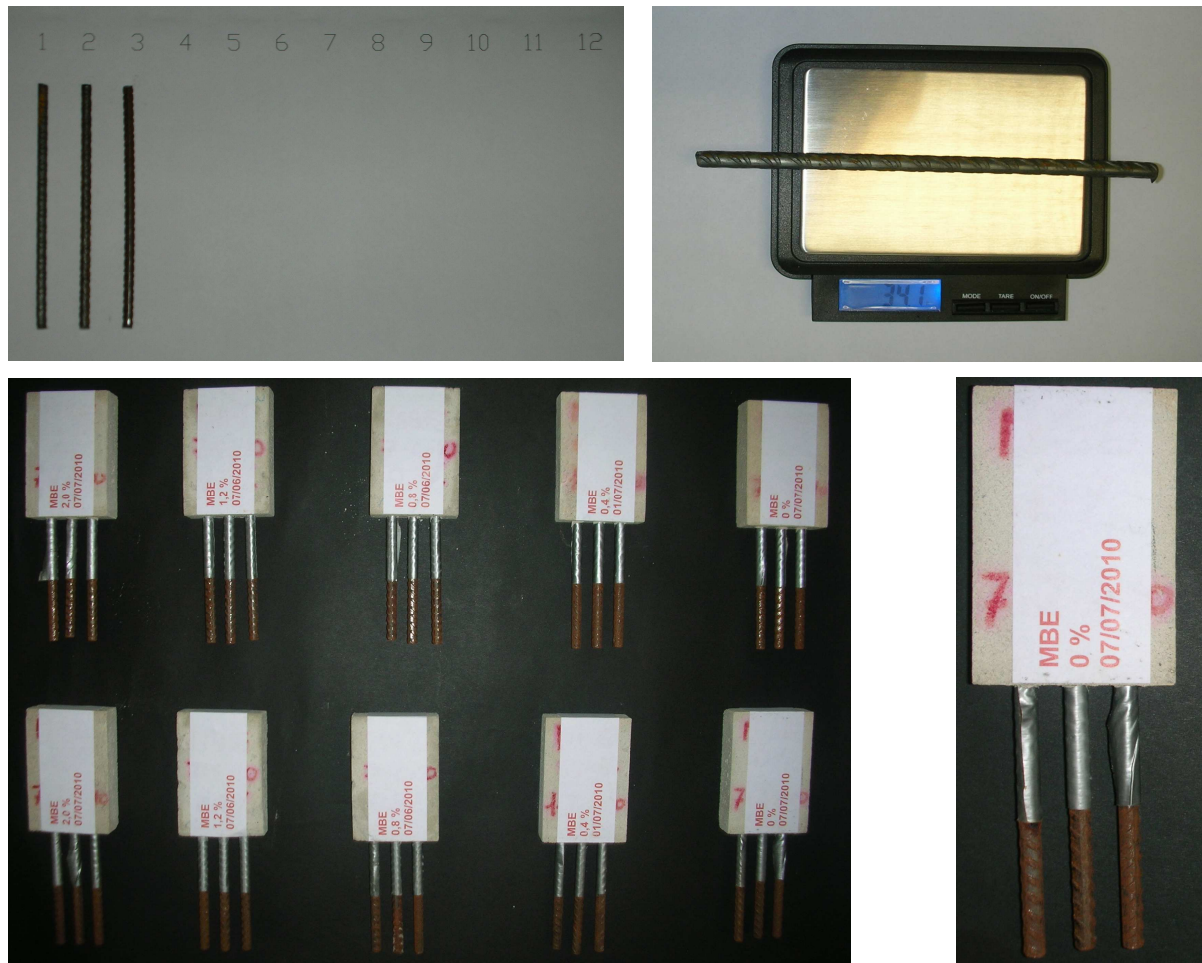


Figura 2. Proceso de fabricación de las probetas.

La barra intermedia se ha empleado como electrodo de trabajo, la barra de la izquierda se ha utilizado como contraelectrodo y se ha empleado como electrodo de referencia el de plata-cloruro de plata (SSCE; +0,197V SHE). La superficie acero-hormigón-atmósfera se protegió con una cinta adhesiva para evitar un posible ataque localizado por aireación diferencial. Las probetas se han desecado de forma natural después de su curado. A continuación se han humedecido de forma gradual mediante su conservación en cámara húmeda y se ha medido la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión tanto en las probetas patrón como en las que se ha sustituido parte del cemento y del árido por las escorias para su posterior comparación, como se puede observar en la figura 3.

Para facilitar el contacto del electrodo de referencia con la probeta de mortero, se colocó entre ambos una bayeta húmeda. Además cada medida de velocidad de corrosión se encuentra asociada a la humedad de las probetas, medida en función del peso de las mismas.

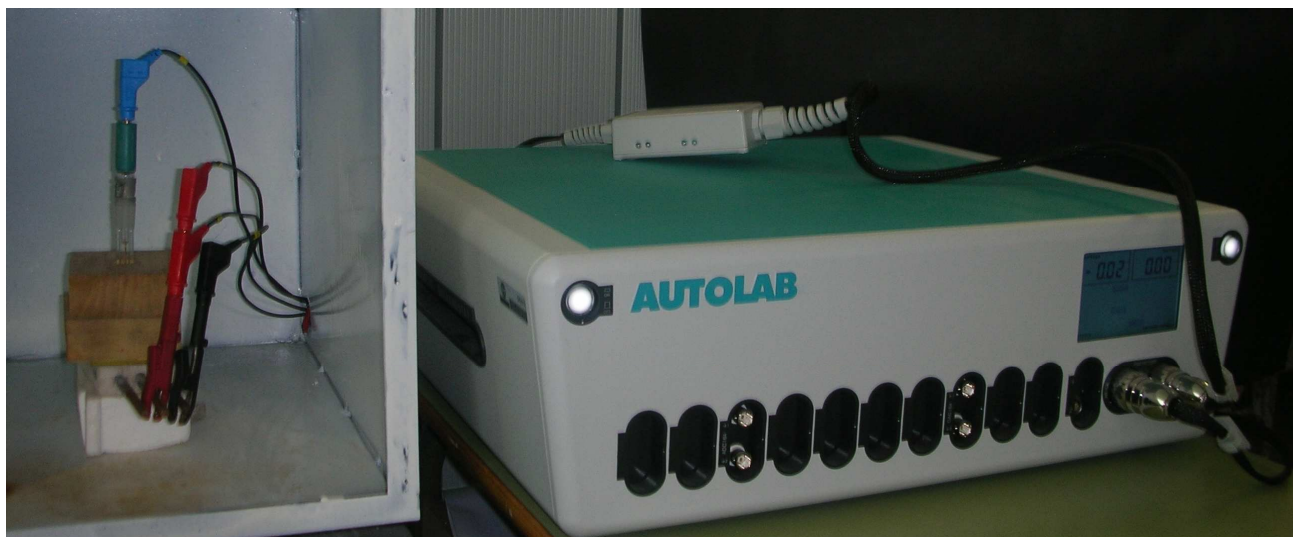


Figura 3. Montaje del experimento.

3. Resultados y discusión

En las figuras 4 y 5 se puede observar el potencial de corrosión E_{corr} en función del porcentaje de cloruros en probetas en las que se ha sustituido parcialmente el árido por escorias blancas de horno cuchara, para probetas atacadas por cloruros y probetas con cloruros y carbonatadas.

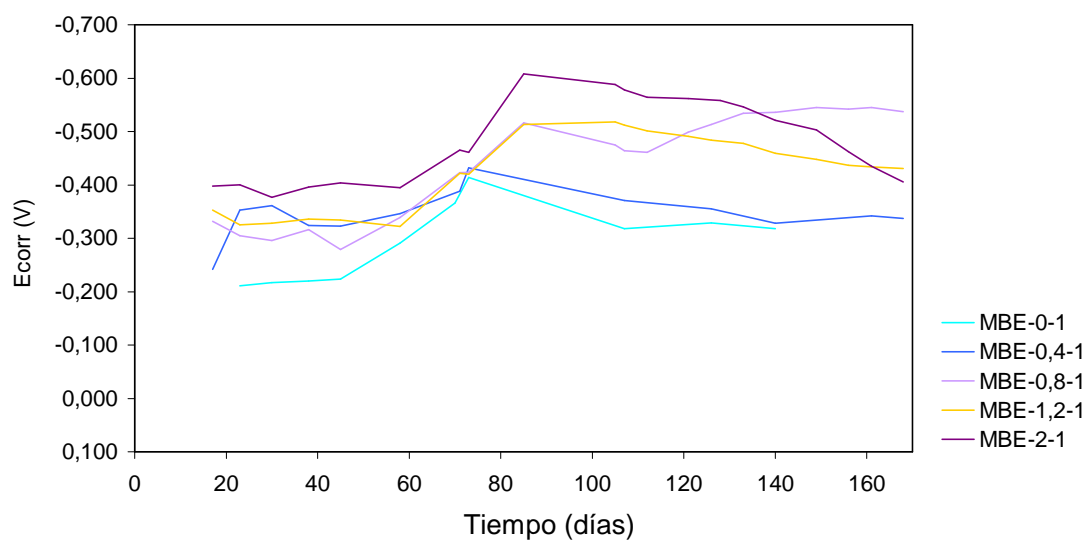


Figura 4. Potencial de corrosión en probetas con escorias y con distintos porcentajes de ión cloruro.

Del análisis de la figura 4 se puede observar que el potencial de corrosión en probetas atacadas solamente por iones cloruros aumenta con el tiempo y con el porcentaje de cloruros que poseen las probetas.

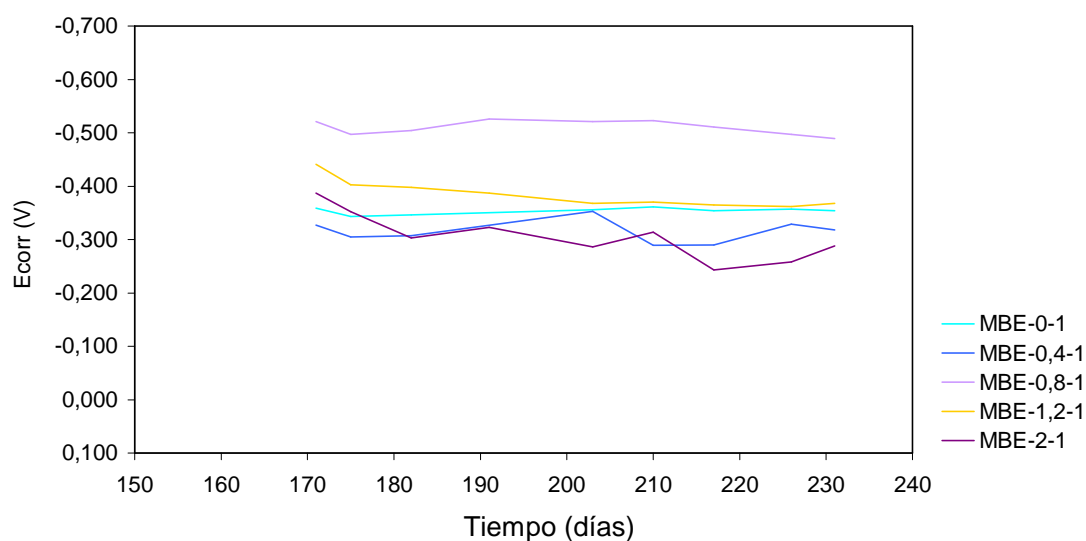


Figura 5. Potencial de corrosión en probetas con escorias, con distintos porcentajes de ión cloruro en fase de carbonatación acelerada.

La observación de la figura 5 permite comprobar que las probetas que además de contener cloruros están sometidas a un proceso de carbonatación acelerada poseen un potencial de corrosión E_{corr} estable para cada tipo de probeta. En la figura 6 se puede observar el potencial de corrosión para distintos porcentajes de ión cloruro en probetas patrón en fase de carbonatación acelerada.

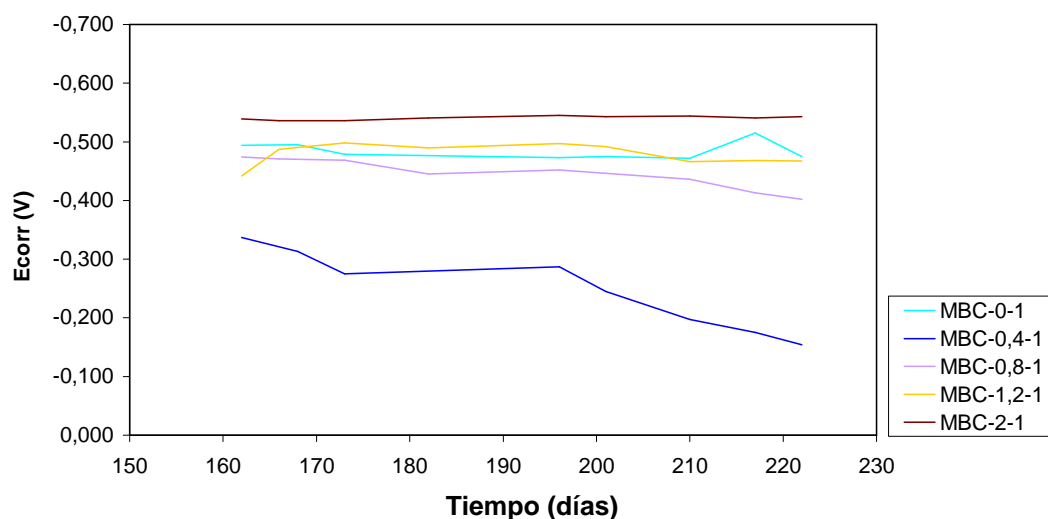


Figura 6. Potencial de corrosión en probetas patrón, con distintos porcentajes de cloruro en fase de carbonatación acelerada.

Como se puede observar por comparación de las figuras 5 y 6, en probetas carbonatadas con escorias, el potencial es más alto para porcentajes de ión cloruro elevados (1,2 y 2%), mientras que en probetas patrón carbonatadas, el potencial de corrosión es más alto en probetas con porcentajes de ión cloruro del 0,4 y 0,8%.

En las figuras 7 y 8 se puede observar el comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo tanto en probetas patrón como las que tienen escorias para un porcentaje del 0,4% de ión cloruro (límite de la norma EHE) y para un valor del 2%.

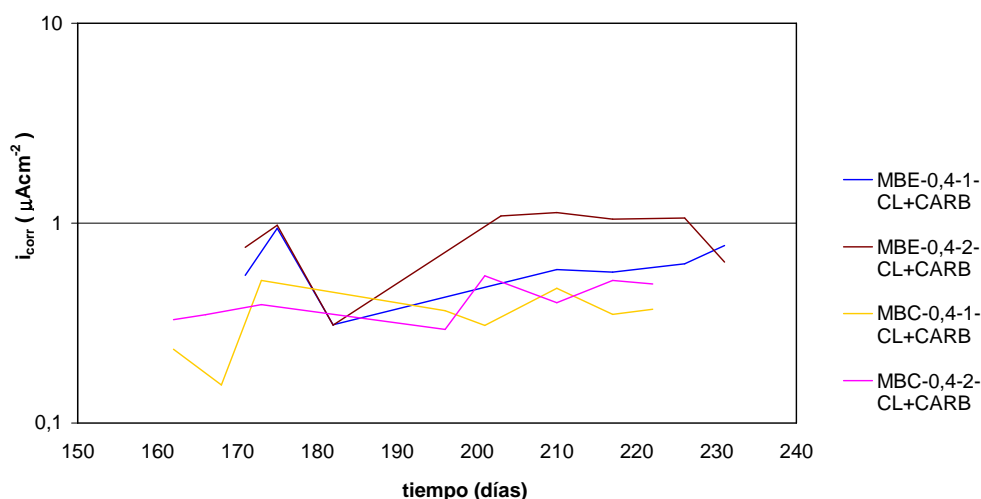


Figura 7. Velocidad de corrosión en probetas con un 0,4% de ión cloruro.

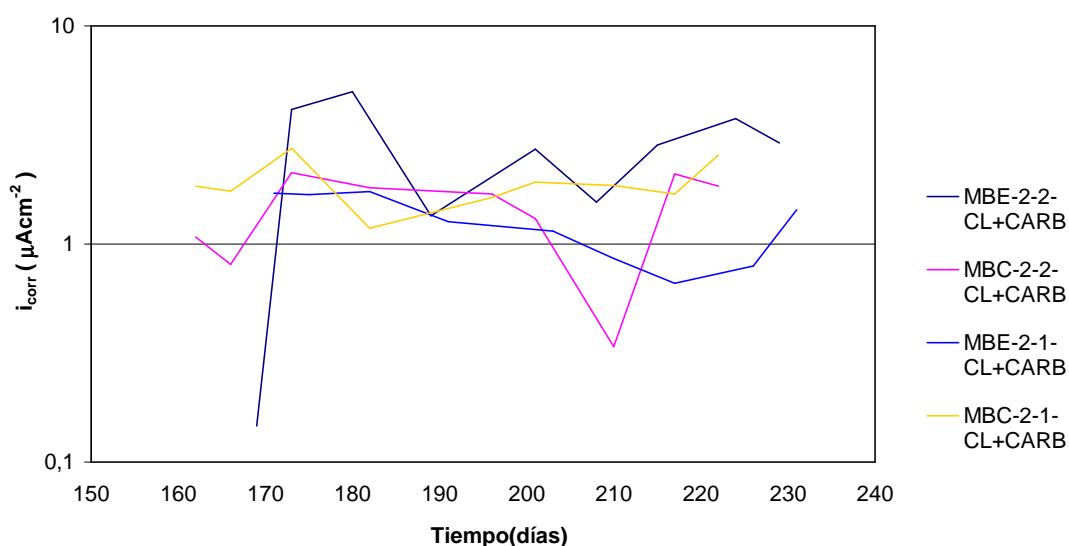


Figura 8. Velocidad de corrosión en probetas con un 2% de ión cloruro.

En las figuras 7 y 8 se puede observar que en probetas con cloruros y carbonatadas, la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la cantidad de cloruros que poseen las probetas.

En probetas con un porcentaje del 0,4% de ión cloruro en peso de cemento, las probetas con escorias alcanzan velocidades de corrosión de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que en probetas patrón para el mismo porcentaje de ión cloruro, la velocidad de corrosión es menor. La observación de la figura 7 también nos permite observar que la velocidad de corrosión aumenta con el tiempo.

En probetas con un 2% de ión cloruro la velocidad de corrosión aumenta con el tiempo y tanto en probetas patrón como en probetas con escorias, las velocidades de corrosión alcanzadas corresponden al estado activo.

En las figuras 9 se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la humedad de la probeta tanto en probetas patrón como las que tienen escorias para un porcentaje del 0,4% de ión cloruro (límite de la norma EHE) y para un valor del 2%.

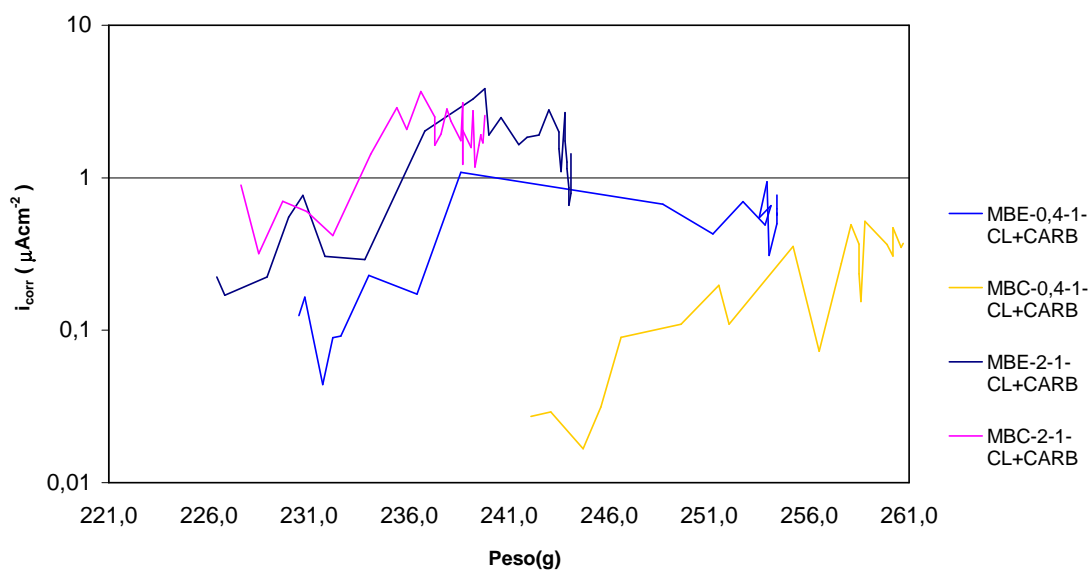


Figura 9. Velocidad de corrosión en la fase de carbonatación acelerada para probetas con un 0,4 y 2% de ión cloruro.

Además, la observación de las manchas de óxido debidas a la corrosión de las armaduras embebidas en el mortero, que corroboran los resultados obtenidos con el potencióstato, términos de intensidad de corrosión y potencial en circuito abierto.

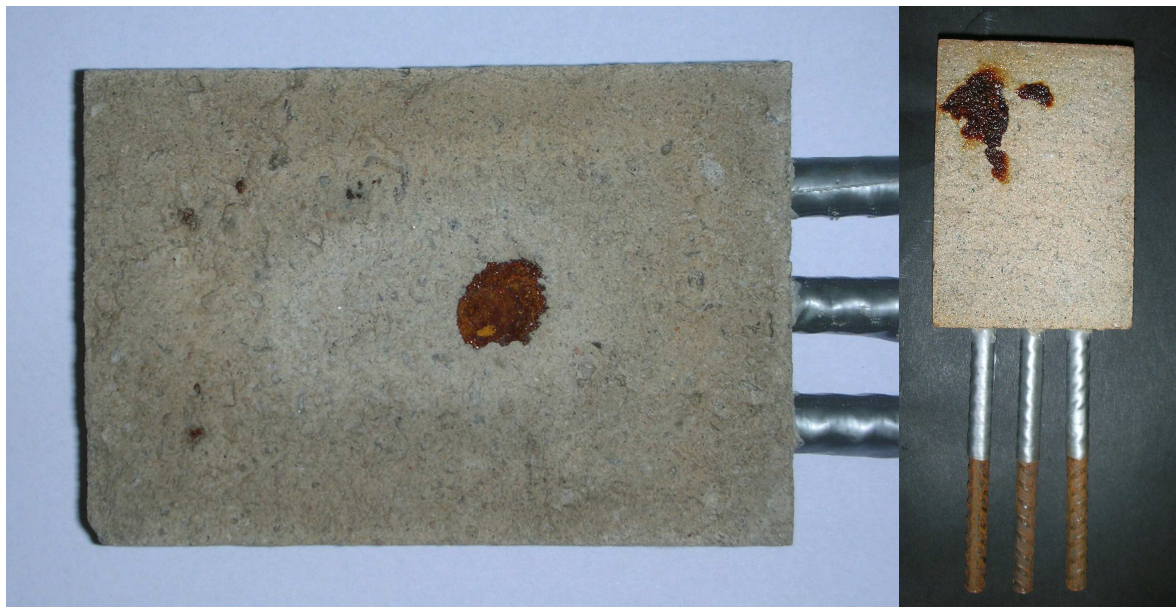


Figura 10. Sintomatología de la corrosión.

De todo lo expuesto con anterioridad, se puede observar que:

El potencial de corrosión E_{corr} en probetas con cloruros aumenta en función del tiempo y de la cantidad de cloruros que presentan las probetas, tanto en las probetas patrón como en las probetas con escorias. En probetas con cloruros y carbonatadas el potencial de corrosión E_{cor} se mantiene con valores estables para las distintas cantidades de cloruros tanto en las probetas patrón como en las que poseen escorias. Los resultados han sido interpretados según la norma ASTM C 876-09 [18] y teniendo en cuenta el electrodo de referencia empleado se conoce que potenciales de corrosión inferiores, más negativos, que -233 mV indican una probabilidad superior al 90% de que exista corrosión en estado activo. Del análisis de las gráficas, se puede observar que incluso las probetas patrón que se encuentran exclusivamente carbonatadas, que en nuestra investigación es el caso menos desfavorable, también se encuentren en estado activo. Para probetas patrón carbonatadas y con porcentajes de ión cloruro del 1,2 y 2% se alcanzan valores del potencial de corrosión más negativos que probetas en la misma situación pero en probetas con escorias.

El empleo de esta técnica nos sirve de orientación, pero sin perder de vista que el potencial de corrosión sufre variaciones muy importantes en función del contenido de humedad.

En cuanto a la velocidad de corrosión aumenta de manera significativa en función de la humedad de la probeta tanto en probetas patrón como las que tienen escorias cuando se encuentran atacadas por cloruros. Para valores dentro de los límites de la norma EHE, la velocidad de corrosión es inferior en las probetas patrón que en las probetas con escorias, pero teniendo en cuenta los niveles de corrosión sugeridos

por Durr Network [19] según el cual $i_{corr} < 0,1 \mu A/cm^2$ es equivalente al estado pasivo, $0,1 \mu A/cm^2 < i_{corr} < 0,5 \mu A/cm^2$ equivale a una corrosión baja, $0,5 \mu A/cm^2 < i_{corr} < 1 \mu A/cm^2$ a corrosiones altas y $i_{corr} > 1 \mu A/cm^2$ corrosión muy alta, podemos afirmar que en los diferentes tipos de probetas estudiadas, los valores de la velocidad de corrosión alcanzan valores correspondientes a una corrosión alta. La velocidad de corrosión en probetas patrón y en probetas con escorias para valores de un 2% de ión cloruro en peso de cemento son semejantes y corresponden corrosiones muy altas.

En probetas con cloruros y carbonatadas, las probetas con valores de ión cloruro dentro de los límites de la norma EHE, alcanzan valores inferiores en las probetas patrón que en las probetas con escorias, pero para valores elevados de cloruros, tanto las probetas patrón como las probetas con escorias se encuentran en estado activo.

4. Conclusiones

El estudio de los resultados obtenidos, nos permite reconocer, en función del mortero empleado en las probetas (con y sin escorias) y el tipo de ataque a que se encuentra sometido (cloruros o cloruros y carbonatación), el estado activo o pasivo en que se encuentran las armaduras y las velocidades de corrosión que se alcanzan.

La velocidad de corrosión, tanto en probetas patrón como en probetas con escorias, cuando las probetas poseen exclusivamente cloruros y cuando además de cloruros se encuentran carbonatadas aumenta a medida que se humedecen las probetas, partiendo de velocidades de corrosión muy pequeñas cuando las probetas están secas (inferiores a $0,1 \mu A/cm^2$), hasta alcanzar valores muy elevados, a los que equivale una corrosión muy alta (por encima de $1 \mu A/cm^2$). También la velocidad de corrosión, aumenta al aumentar el porcentaje de ión cloruro en el amasado, obteniéndose valores de velocidades de corrosión superiores a $1 \mu A/cm^2$ para porcentajes de ión cloruro superiores al permitido por la EHE (0,4% en peso de cemento), tanto en probetas patrón como en probetas con escorias.

Por tanto, los resultados obtenidos nos muestran que no existen diferencias significativas en el comportamiento frente a la corrosión cuando las probetas poseen exclusivamente cloruros y cuando además de cloruros se encuentran carbonatadas, en las barras embebidas en probetas patrón y las que se encuentran embebidas en probetas a las que se les ha añadido escorias, a efectos de corrosión.

5. Bibliografía

- [1] BOUZOUBAË, N., ZHANG, M. H , MALHOTRA, V. M., GOLDEN, D. M., "Blended fly ash cement- A review", *ACI Materials Journal*, 96, 6, 1999, pp. 641-650.
- [2] EHE. "Instrucción de Hormigón Estructural" pp. 110-116.
- [3] OTERO, E. "Corrosión y degradación de materiales". Editorial Síntesis, S.A. Madrid, 1997, cap I, pp.17-30.
- [4] COBO, A., "Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: Causas y procedimientos de rehabilitación". Fundación Escuela de la Edificación. Madrid, 2001, pp. 23-27.
- [5] GONZÁLEZ, J.A., OTERO, E., FELIÚ, S., BAUTISTA, A., RAMÍREZ, E., RODRÍGUEZ, P., LÓPEZ, W., "Some considerations on the effect of chloride ions on the corrosion of steel de reinforcements embedded in concrete structures", *Mag. Concr. Res*, 42, nº150, 1990, 23
- [6] [24] GONZÁLEZ, J.A, MOLINA,A., OTERO, LÓPEZ, W., "On the mechanism of steel corrosion in concrete" *Mag. Concr. Res*, 50, nº3, 1998, 198-199
- [7] MOTZ, M., GEISELER, J. "Products of steel slags an opportunity to save natural resources". *Waste Management* (Oxford, U. K.) 21(3). 2001. pp. 285-293
- [8] "Economical, technical and ecological utilisation of treated steel slag in construction engineering of high quality demands" FEhS and 12 partners. Brite-Euroam programme III. contract Nº BRPR-CT 97-0446
- [9] MANSO, J.M., "Fabricación de hormigón hidráulico con escoria negra de Horno Eléctrico de Arco", Universidad de Burgos, España, 2001.
- [10] AMARAL, L., "Hormigones con escoria de Horno Eléctrico como áridos". Propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental". Universidad Politécnica de Cataluña. España, 1999.
- [11] RODRÍGUEZ, A., "Fabricación de morteros de albañilería con escoria blanca de horno cuchara y su utilización en construcción". Universidad Politécnica de Burgos, España, 2008.
- [12] LOSÁÑEZ, M., "Aprovechamiento integral de escorias blancas y negras de acería eléctrica en construcción y obra civil"; Universidad del País Vasco. España, 2005.
- [13] STERN, M., GEARY, A.L., "Electrochemical polarization: I. A theorical analysis of the shape of the polarization curves", *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1) 1957, pp. 56-63.
- [14] STERN, M., "Surface area relationships in polarization and corrosion", *Corrosion*, 14, 1958, pp.329-332.
- [15] STERN, M., WEISERT, E.D., "Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate". *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 59, 1959, 1280.
- [16] CLEAR, K.C., *Test Procedures. Data Analysis and General Information*. July 1990. Appendix, pp.9.
- [17] GONZÁLEZ, J. A., BENITO, M., BAUTISTA, A., RAMÍREZ, E. *Rev. Metal*. Madrid, 30, 1994, pp. 271.
- [18] ASTM C876-09 "Standard Test Method for Half-cell Potentials of uncoated reinforcing steel in concrete".
- [19] NETWORK, D., "Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado", CYTED programe, Río de Janeiro, 1997.